

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60189866
PUBLICATION DATE : 27-09-85

APPLICATION DATE : 09-03-84
APPLICATION NUMBER : 59045897

APPLICANT : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD;

INVENTOR : YASUDA HIDEO;

INT.CL. : H01M 4/52

TITLE : COBALT HYDROXIDE POSITIVE ELECTRODE PLATE

ABSTRACT : PURPOSE: To increase the active material utilization factor of a cobalt hydroxide positive electrode and stabilize the charging/discharging characteristics by using a product obtained by processing a mixed solution of Co and Ni of a specific content as an active material.

CONSTITUTION: An alkaline aqueous solution such as sodium hydroxide containing an oxidizing agent such as sodium hypochlorite is gradually added to a mixed solution of Ni and Co such as cobalt sulfate with a Ni content of 35~ 65wt% and nickel sulfate, then they are left quietly. The precipitate thus produced is filtered, washed with warm water and dried, then crushed. This powder is mixed with graphite, etc. and is molded by pressure to form a cobalt hydroxide positive electrode plate. This positive electrode plate has the high utilization factor of the active material, thus a cobalt cadmium cell, a cobalt zinc cell, etc. with a high capacity can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-189866

⑫ Int.Cl.¹
H 01 M 4/52

識別記号 行内整理番号
2117-5H

⑬ 公開 昭和60年(1985)9月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 水酸化コバルト正極板

⑮ 特願 昭59-45897

⑯ 出願 昭59(1984)3月9日

⑰ 発明者 安田 秀雄 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

⑱ 出願人 日本電池株式会社 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

⑲ 代理人 弁理士 鈴木 彰

明細書

1. 発明の名称

水酸化コバルト正極板

2. 特許請求の範囲

1. コバルトおよびニッケル中のニッケルの含有量が35~65wt%のコバルトとニッケルとの混合浴液、例えば硫酸コバルトと硫酸ニッケル、塩化コバルトと塩化ニッケルあるいは硝酸コバルトと硝酸ニッケル等の混合浴液を還元剤、例えば次亜塩酸ナトリウム、シウ素あるいはペルオクソ硫酸カリウム等とアルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等の水溶液とで処理して得られる生成物を正極活性物質として用いることを特徴とするアルカリ電池用水酸化コバルト正極板。

3. 発明の詳細な説明

現在使用されている二次電池には鉛電池、ニッケル・カドミウム電池および銀電池がある。現実には用途に応じてこれらの電池の中から二次電池を選択することを余儀なくされているといつても

よい。したがって、種々の二次電池例えば水溶液系においてはニッケル・亞鉛電池、非水溶液系においてはナトリウム・イオウ電池等の開発がおこなわれているが成功していない。

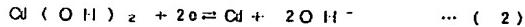
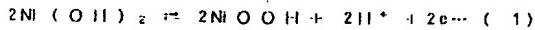
特にニッケル・亞鉛電池は鉛電池に比して高エネルギー密度化が可能なため、その実現が期待されているが、亞鉛負極板のデンドライト成長 (Dendrite growth)、それにともなうシェイプチェンジ (Shape change) やデンシフィケーション (Densification) あるいはパッシベーション (Passivation) の問題があるために実用化に至っていない。

一方、特殊な例であるが電解液に水酸化カリウム水溶液を用いた二酸化マンガン・亞鉛電池、いわゆるアルカリマンガン電池がある。この電池は先の亞鉛の問題点が存在するが、それ以上に二酸化マンガンの充電効率が低いという欠点と高率放電ができないという問題点があり、充放電サイクル数として100サイクルを越えることは困難である。

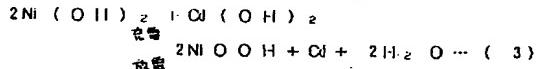
特開昭60-189866(2)

また、先に述べた銀電池、すなわち酸化銀・亜鉛電池は高率放電が可能であり、エネルギー密度も大きいが亜鉛の根本的な問題の他に、酸化銀が電解液に銀酸イオン ($\text{Ag}(\text{OH})_2^-$) として溶けだし、ヒバレータを酸化してその材質を劣化するという致命的な欠点があるために、リサイクル寿命としてはこの電池も 100 サイクルを超えることは難しい。

一方、ニッケル・カドミウム電池は高い循環性があり、また密閉化が可能であるために、近年、ビアオや玩具等のポータブル電源として広く用いられてきている。この電池の正極板の充放電反応は(1)式で、負極板のそれは(2)式で示される。



したがって、企反応は(3)式となる。

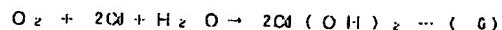
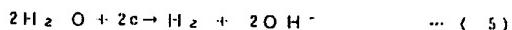


充電が終了して過充電領域になると正極板では酸

素が(4)式によって発生する。



一方、負極板では電解液が多量にあるフラットドタイプの電池の場合には、水素が(5)式によって発生するが、電解液を少なくした密閉形電池の場合には、(4)式で発生した酸素は負極板上で(6)式によって吸収される。



この(6)式によるガス吸収の反応速度は酸素の分圧の一次式にしたがうので、ガス吸収反応を促進させるためには酸素の分圧が大きくなってしまい耐圧性の高い電池ケースを用いれば、それだけ急速充電が可能となる。一般的に 0.3C A 以上の急速充電をおこなう密閉形電池としては、耐圧が大きい方にニッケルメッシュを施した円筒形のケースを用い、さらに 5~15 KΩ の試作で作動する安全弁を取りつけている。

一方、ポータブル電源用電池としては、エネルギー密度の大きい電池が一般に用いられるようになっ

てきている。このエネルギー密度すなわち容量効率や重畠効率を増加させるためには、通常用いられている円筒形の電池よりもエネルギー密度を大きくすることができる角形の電池の方が有利であり、とくに 2 個以上連結して用いる場合には、その利点がさらに大きくなる。ところが角形のケースを用いた場合には、円筒形のケースを用いた場合に比して耐圧性が著しく劣るという欠点がある。通常、角形のケースを用いる場合には 1Kg/cm² 程度以上になると鉄製の場合でも変形がおこり、樹脂製の場合には破裂する場合もある。そのために、低圧で作動する安全弁が取りつけられているが、急速充電をおこなうと弁から漏れが発生する。したがって、角形電池を用いた密閉形ニッケル・カドミウム電池は 0.3C A 以上の電流で過充電することはできないといってよい。

ここで過充電を防止するために定電圧充電を行ない、ある一定電圧に達した場合に充電を打切る方法があるが、正極から発生する酸素の電位と充電過程の電位との差が少なく、その差も温度が上

昇すると小さくなるので、この充電方法は信頼性に欠ける。その他に正極から発生した酸素を第 3 電極で検出して充電を打切る方法があるが、この場合も酸素の検出能力への信頼性に欠け、さらに第 3 電極を電池内へ挿入してセッテする煩雑さがある。このような急速充電をおこなって過充電をしない場合には、さらにつづいて述べるような本質的な 2 つの問題点が存在する。

その 1 つは正極活性物質である水酸化ニッケルの充電効率が低いために、前回の放電容量の少くとも 120% を充電しなければ、もとの充電状態に回復しないことである。したがって、充放電リサイクルが進むと、放電容量が徐々に低下することになる。

他の 1 つはこの水酸化ニッケル正極板は、長時間使用しないでおくとニイジング効果やライピング効果と呼ばれる現象がおこり、充電初期から酸素の発生がおこって充電効率が著しく低下し、放電容量が減少することである。後者の効果を除去するためには、一般的に酸素の発生領域まで過充

特開昭60-189366(3)

電したり、充放電リサイクルを繰返さなければならぬ。

しかしながら、ニッケル・カドミウム電池の角形電池とくに密閉形の場合には耐圧の關係から、0.3CA以上の急速充電をおこなうことは事实上不可能であり、現在までこのような電池の実用化に成功していない。

最近、ニッケル・亜鉛電池やニッケル・カドミウム電池の正極活物質として従来の水酸化ニッケルを用いるのではなく、水酸化ニッケルを固溶させた水酸化コバルトを用いることにより、亜鉛負極板のアンドライト成長、シュイプチエンジおよびデンシフィケーションの問題をはは解決したコバルト・亜鉛電池、そして水酸化ニッケルのライビング効果の問題点を克服して急速充電が可能なコバルト・カドミウム電池が開発されている。前者の電池では、水酸化コバルト正極板の充電効率が極めてよいために過充電をおこなう必要がない点に着目し、過充電領域においてとくに発生する亜鉛のアンドライト成長、それにひきつづいてお

こるシュイプチエンジやデンシフィケーションをほぼ完全に抑制することができる点を利用したものである。後者の電池では、水酸化コバルト正極板はアルカリ電解液中に長時間放置していても充電が困難にならない点を利用したものである。

この水酸化コバルト正極板は一度充電するとはとんど放電が不可能なオキシ水酸化コバルトになるため水酸化コバルトのみの單一相の活物質では実用化が不可能で、水酸化コバルトに水酸化ニッケルを固溶させて始めて、上記2種類の電池の実用化が可能となる。この水酸化コバルトに水酸化ニッケルを固溶させる方法は、水酸化ニッケルに水酸化コバルトを添加するという従来公知の方法と逆である。この従来公知の手段すなわち水酸化ニッケルに水酸化コバルトを添加する方法を用いた報告としては、例えば電気化學 31-238 (1963) や GS News 37-84 (1978) があり、その結果によれば水酸化コバルトは 20wt% [Co / (Ni + Co) × 100] まではしか水酸化ニッケルと固溶しない。逆にいえば水酸化ニッケルは 20wt% まで水酸化コ

バルトを固溶することになる。

上述したような水酸化コバルト正極板の性質は水酸化コバルトの含有量が 35wt% 以上好ましくは 50wt% 以上になると明確に現われる。したがって、もし水酸化コバルトと水酸化ニッケルとが 1:1 の組成で完全に固溶体を形成させることができると利用率は 100% となるはずである。しかしながら、実際に上述したように 20wt% 程度まではしか固溶しないので、水酸化コバルトと水酸化ニッケルとが 1:1 の組成のものは水酸化コバルト正極板の性質を示りが充放電に與与する水酸化コバルトは水酸化ニッケルに固溶した 20wt% のみである。したがって、活物質として利用できるコバルトおよびニッケルはコバルトとニッケルとの總量の 60% し $(1 + 1 \times 0.2) / (1 + 1) \times 100$ となる。この値を向上させるためにまた水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶領域を拡げればよいがすでに述べたように、従来、水酸化コバルトの固溶領域は 20wt% 程度が限度であると考えられていた。

本発明はコバルトとニッケルとの混合溶液、例えば硝酸コバルトと硝酸ニッケルとの混合溶液を次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤と水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液とで処理して得られる生成物を活物質として用いた水酸化コバルト正極板は、コバルトとニッケルとの酸性溶液をアルカリ水溶液で処理して得られる活物質を用いた従来の水酸化コバルト正極板に比較して、その活物質利用率が高く、しかも、その活物質は充放電を繰り返しても安定して作動することを見出したことに基づくものである。

つぎに本発明の実施例ならびにその効果について説明する。

[実施例 1]

20°C. 2M の硝酸コバルトと 2M の硝酸ニッケルとの混合水溶液 2L を搅拌しながら 0.5M の次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) を含む 5M の水酸化ナトリウム水溶液 6L を徐々に加えたのち、2 時間静置する。その後フィルターで沈殿物を通過して湯洗したのち 110°C で 1 時間乾燥する。この

特開昭60-189866(4)

後ポールミルで粉砕して—200メッシュの粉末にした。この粉末100部とグラファイト25部とを混合してから加圧成形し、さらに100メッシュのニッケル網に包んだのち両面に加圧成形して本発明による正極板Aを得た。

[実施例2]

20°C.、1Mの硝酸コバルトと1Mの硝酸ニッケルとの混合水溶液2Lを搅拌しながら0.2Mのペルオクソ硝酸カリウム(K₂S₂O₈)を含む3Mの水酸化ナトリウム水溶液6Lを徐々に加えたのち、2時間静置する。その後フィルターで沈澱物を通過して濾洗したのち110°Cで1時間乾燥する。その後ポールミルで粉砕して—200メッシュの粉末にした。この粉末100部とカーボニルニッケル粉末15部との混合粉末を1wt%のカルボキシメチルセルロースの水溶液40部で混練してペースト状にする。その後このペーストを厚さ1mmの発泡ニッケル体(商品名セルメット、住友電工KK製)に直接充填したのち100°Cで1時間乾燥し、つづいてポリエチレンオーバーラップの粉末の60%水性

ディスパージョン溶液に1分間浸漬してから、さらに80°Cで1時間乾燥して本発明による正極板Bを製作した。

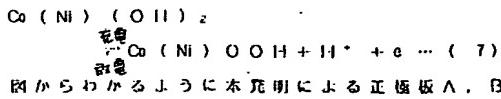
[実施例3]

20°C.、1Mの硝酸コバルトと1Mの硝酸ニッケルとの混合水溶液2Lを搅拌しながら200meshのシュウ素と3Mの水酸化ナトリウム水溶液6Lを徐々に加えたのち、2時間静置する。その後フィルターで沈澱物を通過して濾洗したのち110°Cで1時間乾燥する。その後ポールミルで粉砕して—200メッシュの粉末にした。この粉末100部とグラファイト25部とプロピレングリコール60部とをよく混練したのち、ポリテトラフルオロエチレン粉末の60%水性ディスパージョン溶液2部を加えてさらに混練してから加圧ローラーでシート状にして、20メッシュのニッケル網の両面に圧着した。その後150°Cで1時間乾燥して本発明による正極板Cを得た。

こうして製作した正極板1枚と対極としてニッケル板2枚と電解液として5.8Mの水酸化カリウ

ム水溶液とを用いてフラッゲッドタイプの半電池を作製し、20°C.、0.1C.Aで10時間充電したのち、1C.Aで0V(vs. Hg/HgO)まで放電するというリサイクル試験をおこなった。なお、電流の大きさはコバルトとニッケルとが全て活性質であるとし、その充放電反応が1電子反応であると仮定した場合の理論容量を基準にした。

さらに比較のために従来の方法による正極板も製作した。すなわち、実施例1において次亜塩素酸ナトリウムを用いないで製作した正極板Dについても同様な試験をおこなった。これらの正極板の活性質利用率の充放電リサイクルにともなう変化を第1図に示す。なお、活性質利用率は極板に保持された活性質のコバルトとニッケルとが固溶体を形成し、充電によって[Co(Ni)OOH]となり、放電によって[Co(Ni)(OH)₂]となる(7)式の反応にしたがうものとした。



図からわかるように本発明による正極板A、B

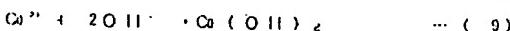
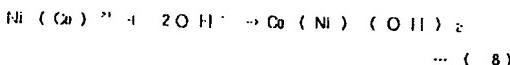
およびCの利用率は72~76%であり、水酸化コバルトは水酸化ニッケルに20wt%しか固溶しないという従来の理論に基づいた利用率である60%をはるかに越えており、しかも充放電サイクルを繰り返してもその利用率は低下していないことがわかる。一方、従来の正極板Dの場合の利用率は60%以下になっている。このことから、本発明によると水酸化コバルト正極板は従来の水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶体領域を大幅に拡大することができたものであるといえることができる。

このようにコバルトとニッケルとの混合活性液を酸化剤とアルカリ水溶液とで処理して得られる生成物を活性剤として用いた水酸化コバルト正極板の利用率が向上する理由はつぎのように考えることができる。

すなわち、従来の方法のようにコバルトイオンとニッケルイオンを含む混合酸性溶液をアルカリ水溶液で処理するとコバルトイオンの一部は(8)式によってニッケルイオンと共に沈して水酸化ニッケルと水酸化コバルトとの固溶体を形成し、同時に

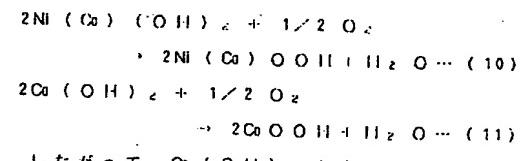
特開昭60-189866(5)

に(8)式によつて遊離の Co(OH)_2 も生成する。この Co(OH)_2 は充電すると前述したように放電が著しく困難なオキシ水酸化コバルトになるので利用率が低下する。



このように水酸化ニッケルと固溶体を形成しない遊離の水酸化コバルトが生成するのは水酸化コバルトと水酸化ニッケルとが同時に共沈しないためであると考えられる。すなわち、水酸化コバルトが沈殿し始めるPHは水酸化ニッケルの場合に比して高い値であるので、水酸化物の生成が選択的となるため固溶領域が限定されて遊離の水酸化コバルトが生成する。それに対して本発明のように過塩素酸ナトリウム、ショウボウあるいはペリオクソ硫酸カリウム等の酸化剤を用いると、(8)式および(9)式で生成した水酸化物の選択的結晶成長がおこらないうちに、酸化剤によって発生する酸素によって(10)式および(11)式にし

たがって酸化をうりオキシ水酸化物となる。この場合の反応は還元性がないために微粒子である遊離の Co(OH)_2 が CoOOH になるとさには、その周囲にあって水酸化コバルトを一部固溶した微粒子の水酸化ニッケルも同時に Ni(Co)OOH となる。

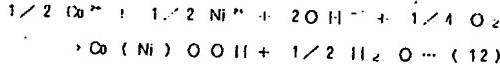


したがって、 Co(OH)_2 および Ni(Co)(OH)_2 がそれぞれ CoOOH と Ni(Co)OOH に変化するとさの結晶の成長はほぼ同じ速度でおこることになり、その結晶の成長過程には結晶の再配列がおこりやすいものと考えられる。そのため酸化反応が終了したときには遊離の CoOOH の生成は少なく、 CoOOH と Ni(Co)OOH との固溶体が主として(12)式によつて生成するものと考えられる。

この Co(Ni)OOH は正極活性質として考える

と、すでに充電が終了した状態と同じであるので、そのまま電池の正極活性質として用いる場合には負極板の活性質の状態、例えばカドミウム負極板においては Cd と Cd(OH)_2 、亜鉛負極板においては Zn と ZnO の割合を考慮しなければならない。

度放電状態の Co(Ni)(OH)_2 にするためには、エチルアルコール等で処理するか、アルカリ水溶液中で水酸化物的に還元すればよい。



以上述べたように本発明による正極板は水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶領域が大幅に拡がるために活性質利用率が向上したものであると考えることができる。

さて、水酸化コバルト正極板の最大の特徴は水酸化ニッケル正極板に比して、酸素の発生反応が主としておこっている充電初期と活性質の充電反応がおこっている充電過程の電位差△Eが大きいことである。ここで実験例1で硫酸コバルトと硫酸ニッケルとの混合割合を変えて製作した本発明

による正極板A'および第1回の従来の正極板D'すなわち硫酸コバルトと硫酸ニッケルとの混合水溶液をアルカリ水溶液で処理して活性質を得る際に、硫酸コバルトと硫酸ニッケルとの混合割合を変えて製作した正極板D'について第1回の場合と同様な実験をおこなった。3リットル目の充放電試験結果から求めた△Eおよび活性質利用率と活性質中のニッケル含有量($\text{Ni}/(\text{Co}+\text{Ni}) \times 100$)との関係をそれぞれ第2回および第3回に示す。

第2回より水酸化コバルト正極板の特徴である充電初期と充電過程の電位との差が150mV以上あるのはニッケルの含有量が0~65%の範囲であり、本発明による正極板A'と従来の正極板D'との間にはほとんど差が認められないことがわかる。また第3回より、本発明による正極板A'の利用率は従来の正極板D'のものよりニッケルの含有量が10~80wt%の領域でよくなっていることがわかる。とくに従来の正極板D'はニッケルの含有量が80wt%以下で、すなわちコバルトの含有量

特開昭60-189866(6)

が20wt%以上の領域で利用率が低下しているのに対し、本発明による正極板A'の場合ニッケルの含有量が50wt%以下、すなわちコバルトの含有量が50wt%以上を利用率が低下する傾向が認められる。このことは本発明による正極板は水酸化コバルトと水酸化ニッケルとの固溶領域が広がっていることを意味しているといえる。

第2図で水酸化コバルト正極板の特徴が確保できる水酸化ニッケルの含有量は65wt%以下であり、また第3図で活物質利用率が50%以上となるニッケルの含有量は35wt%以上であることから、水酸化コバルトに含有させる水酸化ニッケルの量は35~65wt%が適当であるといえる。

以上のように本発明は通常の水酸化ニッケル正極板とは全く異なる水酸化コバルト正極板に関するもので、従来の水酸化コバルト正極板の活物質利用率を著しく高めることに成功したものである。さらに本発明は高容量のコバルト・カドミウム電池、コバルト・亜鉛電池およびコバルト・鉄電池を提供することができる。

なお、実施例の酸化剤として次亜塩素酸ナトリウム、ショウ素およびベリオクソ酸カリウムを用いたが、他の酸化剤、例えば過酸化水素あるいは過マンガン酸カリウム等でも同様な効果が得られることは言うまでもない。

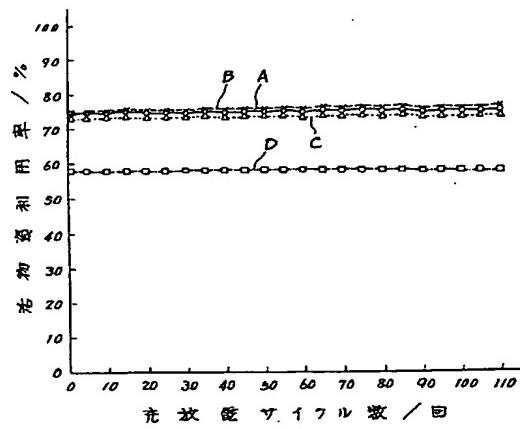
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明による水酸化コバルト正極板A'、BおよびCと、従来の水酸化コバルト正極板Dとの充放電サイクル経過とともに活物質利用率の変化を比較した図、第2図は本発明による水酸化コバルト正極板A'および従来の水酸化コバルト正極板D'の充電初期と充電過程の電位差とニッケルの含有量との関係を比較した図、第3図は本発明による水酸化コバルト正極板A'と従来の水酸化コバルト正極板D'の、活物質利用率とニッケルの含有量の関係を比較した図である。

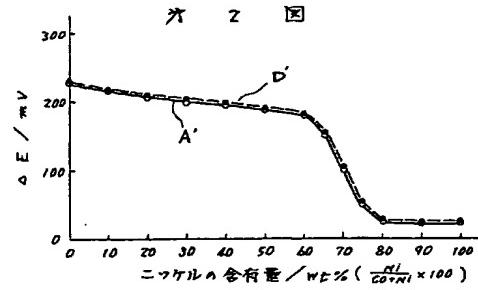
代理人弁理士 鈴木



第1図



第2図



第3図

